

TI Method for preparation of photocurable maleimide derivatives
IN Koike, Nobuyuki; Imai, Masaru; Ueda, Kiyoshi; Uohama, Misao;
Takahashi,

Katsuji

PA Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

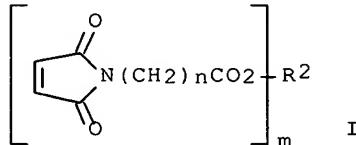
PATENT NO.

KIND DATE

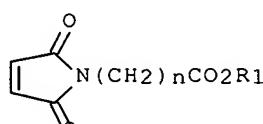
APPLICATION NO. DATE

-----	-----	-----	-----	-----
PI JP 2000319252	A2	20001121	JP 1999-128387	19990510
PRAI JP 1999-128387		19990510		
OS CASREACT 134:4856				

GI



I

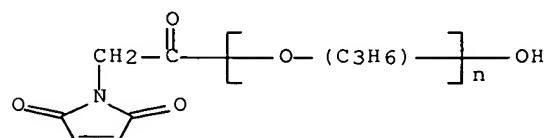


II

AB The title compds. [I; m = 1-6; n = 1-10; R2 = (poly)ether or (poly)urethane linkage-chain (av. mol. wt. 44-100,000) in which one org. group selected from linear or branched alkylene, cycloalkylene, aryl, and arylalkylene is linked with at least one bond selected from ether or urethane bond] are prep'd. by transesterification of maleimidoalkanoic acid esters represented by formula (II; n = 1-10; R1 = C1-10 alkyl, C3-10 cycloalkyl) with polyols represented by formula R2(OH)m (R2, m = same as above) in the presence of dialkyltin(II) oxide, in particular dibutyltin(II) oxide. I are practically curable under irradn. of UV light in the absence of photopolylmn. initiators and are useful as active energy-hardening coatings, surface-treating agents, molding materials, laminated plate, adhesives, glues, or binders. Thus, poly(tetramethylene glycol) 25.0, maleimidocaproic acid Bu ester (prepn. given) 53.4, dibutyltin oxide 0.6 g, and 40 mg hydroquinone were heated at 110.degree. and 50 mmHg for 10 h to give 93% maleimidocaproic acid poly(tetramethylene glycol) ester.

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-

pyrrol-1-yl)acetyl]-.omega.-hydroxy- (9CI) (CA INDEX NAME)



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-319252

(P2000-319252A)

(43)公開日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 7 D 207/452

識別記号

F I
C 0 7 D 207/452

テマコード(参考)
4 C 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-128387

(22)出願日 平成11年5月10日 (1999.5.10)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 小池 展行

千葉県佐倉市大崎台1-27-1-B-204

(72)発明者 今井 賢

群馬県太田市龍舞町1854-1-B-203

(72)発明者 上田 喜代司

千葉県佐倉市大崎台3-4-5-4-204

(72)発明者 魚浜 操

千葉県八街市みどり台1-7-1

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

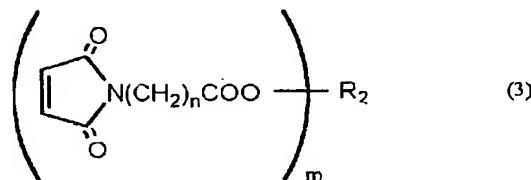
(54)【発明の名称】 マレイミド誘導体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 マレイミド誘導体を高収率で製造する方法を提供すること。

【解決手段】 マレイミドカルボン酸エステルと、一般式 $R_2-(OH)_n$ で表われるポリオールとから、エステル交換反応により、一般式

【化1】

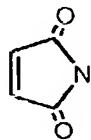


(m: 1~6の整数、n: 1~10の整数、R2: 直鎖／分枝アルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基又はアリールアルキレン基が、エーテル／ウレタン結合で結ばれた平均分子量44~100,000の(ポリ)エーテル／(ポリ)ウレタン連結鎖。) で表われるマレイミド誘導体を製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



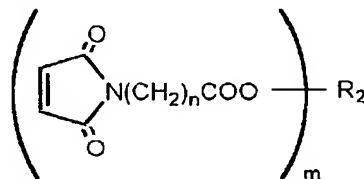
(1)

(式中、nは1～10の整数を表わし、R₁は炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数3～10のシクロアルキル基を表わす。)で表われるマレイミドカルボン酸エステルと、一般式(2)

R₂-(OH)_m (2)

(式中、mは1～6の整数を表わす。R₂は、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる1つの有機基が、エーテル結合またはウレタン結合から選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量44～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)で表われるポリオールとから、エステル交換反応により、一般式(3)

【化2】



(3)

(式中、mは1～6の整数を表わし、nは1～10の整数を表わす。R₂は、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる1つの有機基が、エーテル結合またはウレタン結合から選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量44～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)で表われるマレイミド誘導体を製造する方法。

【請求項2】 エステル交換反応触媒にジアルキル酸化スズ(II)を用いることを特徴とする請求項1記載のマレイミド誘導体の製造方法。

【請求項3】 ジアルキル酸化スズ(II)がジブチル酸化スズ(II)であることを特徴とする請求項2記載のマレイミド誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活性エネルギー線硬化型の各種コーティング剤、表面処理剤、成形材料、積層板、接着剤、粘着剤、バインダー等に有用な活性エネルギー線硬化性化合物の製造方法に関し、さらに詳しくは、光重合開始剤の不存在下で実用的な照射量の紫外

線によって硬化するマレイミド誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 紫外線や可視光線などの活性エネルギー線により重合する活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化が速いという利点を有し、塗料、印刷インキ、接着剤、コーティング剤等に広く利用されている。しかしながら、従来の活性エネルギー線硬化性組成物は、それら単独では重合が開始しないため、光重合開始剤を併用する必要がある。

【0003】 光重合開始剤は、光を効率的に吸収するために、一般的に芳香環を有する化合物が用いられており、配合物又は熱により、硬化物が黄変しやすい、という問題点を有している。また、光重合開始剤は、各種の活性エネルギー線硬化性モノマー及び/又はオリゴマーに溶解させて、重合反応を効率的に開始させる必要性から、通常、低分子量化合物が使用されている。低分子量の光重合開始剤は、蒸気圧が高く、常温～150°Cの状態で、悪臭を発生するものが多い。活性エネルギー線の光源の一つである紫外線ランプからは、紫外線以外に赤外線も発生するため、多数の紫外線ランプを連続的に並べて光照射すると、活性エネルギー線硬化性組成物が、かなり加温される結果、光重合開始剤による悪臭が発生し、作業環境が悪くなる欠点があった。また、光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物からなる硬化物中には、未反応の光重合開始剤、あるいは光重合開始剤の分解物が残存するので、硬化物を水中等に放置した場合、未反応の光重合開始剤、あるいは光重合開始剤の分解物が水中等へ溶出移行するため食品包装用材料としての使用は不適当であった。

【0004】 このような背景から欧州公開特許第878482号公報には、硬化時の悪臭、硬化塗膜の黄変、硬化塗膜からの溶出物の原因となる光重合開始剤を使用せず、かつ実用的な光強度、光照射量で硬化する常温で液体の活性エネルギー線硬化性マレイミド誘導体の組成物並びにその組成物の活性エネルギー線による硬化方法が開示されている。

【0005】 該欧州公開特許第878482号公報に開示されているマレイミド誘導体の一つとして、マレイミドカルボン酸類とポリオール類との脱水縮合によるマレイミドカルボン酸ポリオールエステル誘導体がある。一般に、エステル化合物はカルボン酸類とポリオール類とを脱水縮合させることにより得られるが、反応基質の種類によっては高収率でエステル化合物を得ることが困難なこともあります。当該欧州公開特許第878482号公報に記載の合成例においても、分子内にエーテル連結鎖を有するポリオール類と、マレイミドカルボン酸及びマレイミド酢酸等のマレイミドカルボン酸との酸触媒による脱水エステル化反応の際、水酸基に対するカルボン酸の過剰率が1.1倍程度の場合には、マレイミド誘導体の

収率が50%前後の例も多い。この脱水エステル化反応において、水酸基に対するカルボン酸の過剰率を高くし収率を向上させることは可能であるが、そのような場合、過剰のカルボン酸化合物を回収再利用しなければ工業的に経済的な方法とはならない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上記したように、マレイミド誘導体の一つであるマレイミドカルボン酸ポリオールエステル誘導体をマレイミドカルボン酸類とポリオール類との脱水縮合により製造した場合、収率よくマレイミド誘導体を得られないという問題点、さらに収率を上げるためにエステル化反応においてポリオールの水酸基に対するマレイミドカルボン酸の過剰率を高くした場合、過剰のマレイミドカルボン酸が浪費されたり、反応後回収しなければ経済性の点で工業的に応用が困難であるという問題点を解決し、マレイミド誘導体を高収率で製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、マレイミドカルボン酸エステル類とポリオール類とのエステル交換反応により、マレイミドカルボン酸ポリオールエステル誘導体を収率よく製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

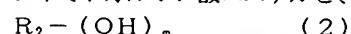
【0008】すなわち、本発明は上記課題を解決するために、一般式(1)

【0009】

【化3】



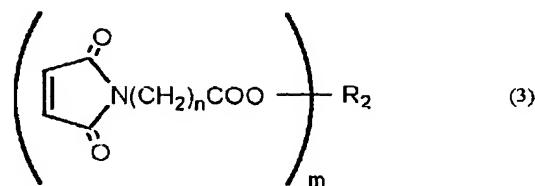
【0010】(式中、nは1~10の整数を表わし、R₁は炭素原子数1~10のアルキル基または炭素原子数3~10のシクロアルキル基を表わす。)で表われるマレイミドカルボン酸エステルと、一般式(2)



(式中、mは1~6の整数を表わす。R₂は、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる1つの有機基が、エーテル結合またはウレタン結合から選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量44~100,000の(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)で表われるポリオールとから、エステル交換反応により、一般式(3)

【0011】

【化4】



【0012】(式中、mは1~6の整数を表わし、nは1~10の整数を表わす。R₂は、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる1つの有機基が、エーテル結合またはウレタン結合から選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量44~100,000の(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)で表われるマレイミド誘導体を製造する方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、上記一般式(3)で表われるマレイミド誘導体、すなわちマレイミドカルボン酸ポリオールエステル誘導体の製造方法に関するものである。

【0014】本発明の製造方法で使用するマレイミドカルボン酸エステルは、特に限定されないが、上記一般式(1) (式中、nは1~10の整数を、R₁は炭素原子数1~10のアルキル基または炭素原子数3~10のシクロアルキル基を表わす。)で表われる化合物が好ましく、R₁が炭素原子数が小さいマレイミドカルボン酸エステルが特に好ましい。これはエステル交換反応時に反応で生成するアルコールを系外に効率的に除去するためであり、生成するアルコールの沸点が低いことが好適である。

【0015】一般式(1)で表わされるマレイミドカルボン酸エステルとしては、例えば、マレイミド酢酸メチル、マレイミド酢酸エチル、マレイミド酢酸プロピル、マレイミド酢酸イソプロピル、マレイミド酢酸n-ブチル、マレイミド酢酸イソブチル、マレイミド酢酸n-ペンチル、マレイミド酢酸イソアミル、マレイミド酢酸n-ヘキシル、マレイミド酢酸2-エチルブチル、マレイミド酢酸n-ヘプチル、マレイミド酢酸イソヘプチル、マレイミド酢酸n-オクチル、マレイミド酢酸2-エチルヘキシル、マレイミド酢酸n-デシル、

【0016】マレイミドプロピオン酸メチル、マレイミドプロピオン酸エチル、マレイミドプロピオン酸プロピル、マレイミドプロピオン酸イソプロピル、マレイミドプロピオン酸n-ブチル、マレイミドプロピオン酸イソブチル、マレイミドプロピオン酸n-ペンチル、マレイミドプロピオン酸イソアミル、マレイミドプロピオン酸n-ヘキシル、マレイミドプロピオン酸2-エチルブチル、マレイミドプロピオン酸n-ヘプチル、マレイミドプロピオン酸イソヘプチル、マレイミドプロピオン酸オクチル、マレイミドプロピオン酸2-エチルヘキシル、

マレイミドプロピオン酸n-デシル、

【0017】マレイミド酪酸メチル、マレイミド酪酸エチル、マレイミド酪酸プロピル、マレイミド酪酸イソプロピル、マレイミド酪酸n-ブチル、マレイミド酪酸イソブチル、マレイミド酪酸n-ペンチル、マレイミド酪酸イソアミル、マレイミド酪酸n-ヘキシル、マレイミド酪酸2-エチルブチル、マレイミド酪酸n-ヘプチル、マレイミド酪酸イソヘプチル、マレイミド酪酸n-オクチル、マレイミド酪酸2-エチルヘキシル、マレイミド酪酸n-デシル、

【0018】マレイミドカプロン酸メチル、マレイミドカプロン酸エチル、マレイミドカプロン酸プロピル、マレイミドカプロン酸イソプロピル、マレイミドカプロン酸n-ブチル、マレイミドカプロン酸イソブチル、マレイミドカプロン酸n-ペンチル、マレイミドカプロン酸イソアミル、マレイミドカプロン酸n-ヘキシル、マレイミドカプロン酸2-エチルブチル、マレイミドカプロン酸n-ヘプチル、マレイミドカプロン酸イソヘプチル、マレイミドカプロン酸n-オクチル、マレイミドカプロン酸2-エチルヘキシル、マレイミドカプロン酸n-デシル、

【0019】マレイミドウンデカン酸メチル、マレイミドウンデカン酸エチル、マレイミドウンデカン酸プロピル、マレイミドウンデカン酸イソプロピル、マレイミドウンデカン酸n-ブチル、マレイミドウンデカン酸イソブチル、マレイミドウンデカン酸n-ペンチル、マレイミドウンデカン酸イソアミル、マレイミドウンデカン酸n-ヘキシル、マレイミドウンデカン酸2-エチルブチル、マレイミドウンデカン酸n-ヘプチル、マレイミドウンデカン酸イソヘプチル、マレイミドウンデカン酸n-オクチル、マレイミドウンデカン酸2-エチルヘキシル、マレイミドウンデカン酸n-デシル、などが挙げられる。

【0020】本発明の製造方法で用いられるマレイミドカルボン酸エステルは、例えば、「ジャーナル オブ メディシナル ケミストリー (J. Med. Chem.)」第18卷第10号第1004~1010頁(1975年)に記載の方法に従って、無水マレイン酸と種々のアミノ酸エチルエステルとを無水酢酸中で還流することにより、それぞれマレイミド酢酸エチル、マレイミドプロピオン酸エチル、マレイミド酪酸エチル、マレイミドカプロン酸エチル及びマレイミドウンデカン酸エチルを製造することができる。

【0021】また、「マクロモレキュール オブ ケミストリー アンド フィジックス (Macromol. Chem. Phys.)」第198卷第2475~2487頁(1997年)に記載の方法に従って、マレイミド酢酸とアルコール性化合物とをパラトルエンスルホン酸の存在下でエステル化することによりマレイミド酢酸エステルを製造することができる。

【0022】さらに、「ヒミッシェ ベリッヒテ (Chem. Ber.)」第100卷第421~424頁(1967年)記載の方法に従って、マレイルグリシン(マレアミド酢酸)とクロロアセトニトリルをトリエチルアミンの存在下に加熱することによりマレイミド酢酸シアノメチルエステルを得る方法、またさらに、「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイアティー (J. Am. Chem. Soc.)」第69卷第1681~1684頁(1947年)記載の方法に従って、無水マレイン酸とグリシン等のアミノカルボン酸とから得たマレアミドカルボン酸を、塩酸ガス等酸触媒を用いてアルコールでジエステル化した後、特開昭53-84964号公報、特開昭62-215563号公報、特開平3-173866号公報ならびに特開平2-200670号公報等に開示された方法により閉環イミド化を行う方法等により、マレイミドカルボン酸エステルを得ることができる。

【0023】以上のようにマレイミドカルボン酸エステル化合物を得る方法は、種々公知の方法を使用でき、上記例示の方法に限定されるものではない。

【0024】本発明の製造方法で用いられる上記一般式(2)で表われるポリオール類における、R₂は、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基が(a)エーテル結合及び(b)ウレタン結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量44~100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖又は(B)(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。R₂は、これらの連結鎖が繰り返しの一単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であっても良い。

【0025】一般式(2)におけるR₂を表わす連結鎖は、具体的には、例えば、(a)炭素原子数1~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量44~100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オール残基から構成される連結鎖、あるいは

【0026】(b)炭素原子数1~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、ウレタン結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量230~100,000の(ポリ)ウレタン(ポリ)オール残基から構成される連結鎖である。

【0027】上記連結鎖(a)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類、またエチレングリコール、プロ

パンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、などが挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。

【0028】さらに、上記連結鎖(a)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】上記連結鎖(b)を構成する(ポリ)ウレタン(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物の如き多価水酸基化合物と、以下に挙げるイソシアネート化合物とを水酸基過剰の条件で付加重合させて得られるもの、などが挙げられる。

【0030】イソシアネートとしては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジエチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの

如き脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの一種類以上のピュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアヌレート体の如きポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0031】このようにして得られる連結鎖(b)の(ポリ)ウレタン(ポリ)オールは、特にこれらに限定されるものではない。

【0032】本発明のエステル交換反応に使用される触媒としては、一般に公知のエステル交換反応に使用される触媒のうち、金属アルコキシドの如きアルカリ性触媒を除く、酸性触媒及び重金属触媒が有効である。金属アルコキシドの如きアルカリ性触媒を用いた場合、マレイミドカルボン酸エステルの反応や分解が起こり、目的のマレイミド誘導体を純度高く得ることが困難となる。

【0033】また、本発明のエステル交換反応に使用される酸性触媒としては、例えば、硫酸、磷酸の如き無機酸；メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸の如き有機スルホン酸、などが挙げられる。

【0034】本発明のエステル交換反応に使用される重金属触媒としては、例えば、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラフェノキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、シリコンテライソプロポキシド、ジルコニウムテライソプロポキシドの如き金属アルコキシド；ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化チタン、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化マンガン、ハロゲン化スズ、ハロゲン化鉄、ハロゲン化鉛、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化ジルコニウム、ハロゲン化バナジウムの如き金属ハロゲン化物；亜鉛、鉛、スズ、ジルコニウム、銅、アンチモン、チタン、マグネシウム、マンガン、コバルト、ゲルマニウムの酸化物、などが挙げられる。

【0035】これらのエステル交換触媒の中でも、アルミニウム、チタン、ジルコニウムの如き金属アルコキシド；ジメチル酸化スズ(II)、ジブチル酸化スズ(I)、ジヘキシル酸化スズ(II)、ジオクチル酸化スズ(II)の如きジアルキル酸化スズ(II)は、エステル交換反応の反応速度が速いので、好ましい。また、アルミニウム、チタン、ジルコニウムの如き金属アルコキシドは、触媒の使用量が多いのに対し、ジメチル酸化スズ(II)、ジブチル酸化スズ(II)、ジヘキシル酸化スズ(II)、ジオクチル酸化スズ(II)の如きジアルキル酸化スズ(II)は、少量の触媒使用量でエステル交換反応速度が速く、コスト面、また製品への着色の少なさの点から、特に好ましい。

【0036】触媒の使用量は、酸性触媒の場合、マレイミドカルボン酸エステルに対して、0.1~50モル%の範囲が好ましく、1~20モル%の範囲が特に好ましい。また、アルミニウム、チタン、ジルコニウムの如き金属アルコキシドを用いる場合の触媒の使用量は、マレ

イミドカルボン酸エステルに対して、1～15モル%の範囲が好ましく、3～10モル%の範囲が特に好ましい。ジメチル酸化スズ(II)、ジブチル酸化スズ(I I)、ジヘキシル酸化スズ(II)、ジオクチル酸化スズ(II)の如きジアルキル酸化スズ(II)を用いる場合の触媒の使用量は、全仕込量に対して、0.01～10モル%の範囲が好ましく、0.1～5モル%の範囲が特に好ましい。触媒の使用量が少なすぎると実用上反応が進まないし、多すぎても反応速度は変わらず、経済的に不利である。さらにアルミニウム、チタン、ジルコニウムの如き金属アルコキシドの場合は、触媒の使用量が多いと、製品が着色したりすることもあり有利ではない。

【0037】本発明のエステル交換反応は、常圧または減圧下で、室温～150℃の温度範囲で、反応で生成するアルコールを除去しながら行なうことが好ましい。また、反応溶媒は特に必要としないが、必要に応じて、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き反応に不活性な溶媒を使用してもよい。また、エステル交換反応で生成するアルコールが高沸点成分である場合、生成アルコールと共に沸する反応溶媒を添加し、反応溶媒と共に沸させて該アルコールを除去する方法を採用することもできる。例えば、生成するアルコールが、n-ブタノール、イソブタノールあるいはイソアミルアルコールである場合は、共沸する反応溶媒としてシクロヘキサン、トルエン等を用いることができる。

【0038】また、本発明のエステル交換反応においては、マレイミド基のラジカル重合を抑制する目的で、ラジカル重合禁止剤を使用することが望ましい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、メトキノン、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、カテコール、tert-ブチルカテコールの如きフェノール系化合物；フェノチアジン、p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミンの如きアミン類；ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅の如き銅錯体、などが挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独で用いることも、2種以上の併用して用いることもできる。重合禁止剤の添加量は、全仕込量に対して10～10,000ppmの範囲が好ましい。

【0039】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0040】<合成例1>—マレアミドカプロン酸の合成

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた容量2リットルのセパラブル4つ口フラスコに、トルエン750g、ジメチ

ルホルムアミド250g及びパラトルエンスルホン酸一水和物5.7gを順次仕込み、攪拌しながら無水マレイン酸98gを加えた後、30℃まで昇温させながら溶解させた。さらに6-アミノカプロン酸131gを加えた後、攪拌しながら、70℃で5時間反応させた。反応溶液を室温まで冷却した後、沈澱物を沪別し、乾燥させて6-マレアミドカプロン酸220gを得た。

【0041】<合成例2>—マレアミド酢酸の合成

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた容量2リットルのセパラブル4つ口フラスコに、トルエン600g、ジメチルホルムアミド200g及びパラトルエンスルホン酸一水和物5.7gを順次仕込み、攪拌しながら無水マレイン酸98gを加えた後、30℃まで昇温させながら溶解させた。さらにグリシン75gを加えた後、攪拌しながら、70℃で5時間反応させた。反応溶液を室温まで冷却した後、沈澱物を沪別し、乾燥させてマレアミド酢酸166gを得た。

【0042】<合成例3>—マレイミドカプロン酸n-ブチルエステルの合成

攪拌機、温度計、滴下ロート及びディーンスターク分留器を備えた容量2リットルの4つ口フラスコに、トルエン225g、n-ブタノール370g、ジメチルスルホキシド23.4g、合成例1で得たマレアミドカプロン酸115g、ヒドロキノン30mg及び濃硫酸15.5gを順次仕込み、50℃に加熱し、減圧下で、トルエン及びn-ブタノールからなる混合液を留去した。これと同時にn-ブタノールを滴下した。7時間後、マレアミドカプロン酸がジブチルエステル化されたことを高速液体クロマトグラフィーで確認した後、n-ブタノールの滴下を止め、減圧下80℃で残存するトルエン、n-ブタノール、続いて生成するn-ブタノールを留去しながら7時間閉環イミド化反応を行った。反応後、反応液にトルエン100gを加えて溶解し、5%重曹水50mlで2回、飽和食塩水50mlで2回洗浄し、有機層を分離、濃縮して粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーを用いて精製して、76gの淡黄色のマレイミドカプロン酸n-ブチルエステルを得た。

【0043】<合成例4>—マレイミド酢酸イソプロピルエステルの合成

攪拌機、温度計、滴下ロート及びディーンスターク型分留器を備えた容量2リットルの4つ口フラスコに、トルエン225g、イソプロピルアルコール300g、ジメチルスルホキシド23.4g、合成例2で得たマレアミド酢酸86.5g、ヒドロキノン30mg及び濃硫酸15.5gを順次仕込み、60℃に加熱し、減圧下で、トルエン及びイソプロピルアルコールからなる混合液を留去した。これと同時にイソプロピルアルコールを滴下した。7時間後、マレアミド酢酸がジイソプロピルエステル化されたことを高速液体クロマトグラフィーで確認し

た後、イソプロピルアルコールの滴下を止め、減圧下、80°Cで残存するトルエン、イソプロピルアルコール、続いて生成するイソプロピルアルコールを留去しながら7時間閉環イミド化反応を行った。反応後、反応液にトルエン100gを加えて溶解し、5%重曹水50mlで2回、飽和食塩水50mlで2回洗浄し、有機層を分離、濃縮して、粗生成物を得た。この粗生成物をシクロヘキサン／トルエンの混合溶媒から再結晶させて、55gの白色のマレイミド酢酸イソプロピルエステルを得た。

【0044】<合成例5>—ポリエーテルウレタンポリオールの合成

攪拌機、温度計、滴下ロート及び冷却管を備えた容量100mlの4つ口フラスコに、ポリエチレングリコール200（関東化学製、数平均分子量200）40g、ジブチルスズジラウレート10mgを仕込んだ後、加熱して液温を70°Cに保ちながら、イソホロンジイソシアネート（関東化学製）22.2gを40分かけて滴下した。滴下終了後、さらに70°Cで5時間反応を続けた。反応混合物を冷却した後、赤外線吸収スペクトル（IRスペクトル）にて遊離イソシアネートの吸収の消失を確認して、数平均分子量622のポリエーテルウレタンジオール62.2gを得た。

【0045】<合成例6>—マレイミドカプロン酸の合成

滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、6-アミノカプロン酸65.5g及び酢酸400mlを仕込み、室温にて攪拌しながら、無水マレイン酸49.0g及び酢酸300mlからなる溶液を滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌を続けた後、反応を終了させた。生じた沈殿を沪取し、沪別した反応生成物をメタノールから再結晶させてマレイミドカプロン酸111gを得た。

【0046】次に、ディーンスターク型分留器及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、マレアミドカプロン酸45.8g、トリエチルアミン40.4g及びトルエン500mlを仕込み、生成する水を除去しながら1時間、還流温度で反応を続けた。反応混合物からトルエンを留去して得た残留物に、0.1N塩酸を加えてpH2に調整した後、酢酸エチル100mlで3回抽出した。有機層を分離し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、酢酸エチルを減圧留去して得た粗生成物を水から再結晶させてマレイミドカプロン酸の淡黄色結晶19gを得た。

【0047】<実施例1>攪拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた容量200mlの4つ口フラスコに、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール（ビー・エー・エス・エフ・ジャパン社製の「ポリ（Poly）THF250」）25.0g、合成例3で得たマレイミドカプロン酸n-ブチルエステル53.4g、ジブチル酸化スズ（II）0.6g及びヒドロキノン40mgを仕込み、110°Cで10時間、50mmHgの減圧下で反応させ、マレイミドカプロン酸n-ブチルエステルがほぼ消失したことをガスクロマトグラフィーで確認した後、反応を終了させた。この反応液にトルエン80gを加え、有機層を5%希硫酸20mlで2回洗浄し、さらに飽和食塩水40mlで2回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率94%でマレイミドカプロン酸ポリテトラメチレングリコールエステルを得た。

mgを仕込み、110°Cで10時間、50mmHgの減圧下で反応させた。ガスクロマトグラフィーを用いてマレイミドカプロン酸n-ブチルエステルがほぼ消失したことを確認した。この反応液にトルエン80gを加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液20mlで3回、飽和食塩水40mlで1回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率93%でマレイミドカプロン酸ポリテトラメチレングリコールエステルを得た。

【0048】<比較例1>攪拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた容量200mlの4つ口フラスコに、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール（ビー・エー・エス・エフ・ジャパン社製の「ポリ（Poly）THF250」）5g、合成例6で得たマレイミドカプロン酸9.8g、p-トルエンスルホン酸1.2g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.06g及びトルエン15mlを仕込み、240mmHg減圧下で、80°Cの条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌しながら反応させた。反応混合物にトルエン20mlを加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液10mlで3回、飽和食塩水10mlで1回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率47%でマレイミドカプロン酸ポリテトラメチレングリコールエステルを得た。

【0049】<実施例2>攪拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた容量200mlの4つ口フラスコに、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール（ビー・エー・エス・エフ・ジャパン社製の「ポリ（Poly）THF250」）25.0g、合成例3で得たマレイミドカプロン酸n-ブチルエステル53.4g、ジブチル酸化スズ（II）0.6g及びヒドロキノン40mgを仕込み、110°Cで10時間、50mmHgの減圧下で反応させ、マレイミドカプロン酸n-ブチルエステルがほぼ消失したことをガスクロマトグラフィーで確認した後、反応を終了させた。この反応液にトルエン80gを加え、有機層を5%希硫酸20mlで2回洗浄し、さらに飽和食塩水40mlで2回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率94%でマレイミドカプロン酸ポリテトラメチレングリコールエステルを得た。

【0050】<実施例3>攪拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた100mlの4つ口フラスコに、トリエチレングリコール（関東化学社製）7.5g、合成例3で得たマレイミドカプロン酸n-ブチルエステル26.7g、ジブチル酸化スズ（II）0.3g及びヒドロキノン30mgを仕込み、110°Cで10時間、50mmHgの減圧下で反応させ、マレイミドカプロン酸n-ブチルエステルがほぼ消失したことをガスクロマトグラフィーで確認した後、反応を終了させた。この反応液にトルエン30gを加え、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液15mlで3回、さらに飽和食塩水15mlで1回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率92%でマレイミドカプロン酸トリエチレングリコールエステルを得た。

得た。

【0051】<比較例2>搅拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた100mlの4つ口フラスコに、トリエチレンギコール(関東化学製)3g、合成例6で得たマレイミドカプロン酸9.8g、p-トルエンスルホン酸1.2g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.06g及びトルエン15mlを仕込み、240mmHg減圧下で生成する水を除去しながら80°Cで4時間反応させた。反応混合物にトルエン20mlを加え、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液10mlで3回、さらに飽和食塩水10mlで1回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率56%でマレイミドカプロン酸トリエチレンギコールエステルを得た。

【0052】<実施例4>搅拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた容量200mlの4つ口フラスコに、トリメチロールプロパンのトリエチレンオキシド変性物13.3g、合成例4で得たマレイミド酢酸イソプロピルエステル29.6g、ジブチル酸化スズ(II)0.4g及びヒドロキノン50mgを仕込み、110°Cで11時間、50mmHgの減圧下で反応させ、ガスクロマトグラフィーでマレイミド酢酸イソプロピルエステルがほぼ消失したことを確認した後、反応を終了させた。この反応液にトルエン30gを加え、有機層を5%希硫酸15mlで2回、さらに飽和食塩水15mlで2回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率93%でトリメチロールプロパントリエチレンオキシド変性物のマレイミド酢酸エステルを得た。

【0053】<実施例5>搅拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた容量200mlの4つ口フラスコに、合成例5で得た数平均分子量622のポリエーテルウレタンジオール31.1g、合成例4で得たマレイミド酢酸イソプロピルエステル19.7g、ジブチル酸化スズ(II)0.5g及びヒドロキノン50mgを仕込み、110°Cで12時間、50mmHgの減圧下に反応させ、ガスクロマトグラフィーでマレイミド酢酸イソプロピルエステルがほぼ消失したことを確認した後、反応を終了させた。この反応液にトルエン30gを加え、有機層を5%希硫酸15mlで2回、さらに飽和食塩水15mlで2回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率90%でポリエーテルウレタンのマレイミド酢酸エステルを得た。

【0054】<実施例6>搅拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた300mlの4つ口フラスコに、数平均分子量1000のポリテトラメチレンギリコール(保土谷化学(株)製の「PTGL1000」)100

g、合成例4で得たマレイミド酢酸イソプロピルエステル39.4g、チタンテトライソプロポキシド6.5g及びヒドロキノン60mgを仕込み、110°Cで11時間、50mmHgの減圧下に反応させ、ガスクロマトグラフィーでマレイミド酢酸イソプロピルエステルがほぼ消失したことを確認した後、反応を終了させた。この反応液にトルエン200gを加え、有機層を5%希硫酸120mlで2回、さらに飽和食塩水120mlで2回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率89%でマレイミド酢酸ポリテトラメチレンギリコールエステルを得た。

【0055】<実施例7>搅拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた300mlの4つ口フラスコに、数平均分子量1000のポリプロピレンギリコール(アルドリッヂ社製)100g、合成例4で得たマレイミド酢酸イソプロピルエステル39.4g、ジブチル酸化スズ(II)0.5g及びヒドロキノン60mgを仕込み、110°Cで9時間、50mmHgの減圧下に反応させ、ガスクロマトグラフィーでマレイミド酢酸イソプロピルエステルがほぼ消失したことを確認した後、反応を終了させた。この反応液にトルエン200gを加え、有機層を5%希硫酸120mlで2回、さらに飽和食塩水120mlで2回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率91%でマレイミド酢酸ポリプロピレンギリコールエステルを得た。

【0056】<実施例8>搅拌機、温度計及びディーンスターク型分留器を備えた容量200mlの4つ口フラスコに、数平均分子量650のポリテトラメチレンギリコール(保土谷化学(株)社製の「PTG650SN」)65g、合成例4で得たマレイミド酢酸イソプロピルエステル39.4g、p-トルエンスルホン酸1.0g及びヒドロキノン60mgを仕込み、100°Cで35時間、50mmHgの減圧下に反応させ、ガスクロマトグラフィーでマレイミド酢酸イソプロピルエステルがほぼ消失したことを確認した後、反応を終了させた。この反応液にトルエン100gを加え、有機層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液60mlで2回、さらに飽和食塩水60mlで2回洗浄した後、有機層を濃縮して、収率88%でマレイミド酢酸ポリテトラメチレンギリコールエステルを得た。

【0057】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、マレイミドカルボン酸エステルとポリオールのエステル交換反応により、マレイミド誘導体を高収率で製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 勝治

千葉県佐倉市染井野5-21-2

F ターム(参考) 4C069 AD08 BB02 BB49 BC12 CC09